

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M^{lle} Suzanne BENOIST

1^{re} THÈSE — **Contribution à l'étude de la constitution de la Cellulose.** — *Préparation et propriétés d'un nouveau Trisaccharide " Le Cellotriose ".*

2^e THÈSE. — **Propositions données par la Faculté.**

Soutenues le ²⁷~~31~~ *juin* 1923 devant la Commission d'examen.

MM. G. BERTRAND, *Président.*

J. PERRIN	} <i>Examineurs.</i>
PORTIER	



PARIS

JOUVE & C^e, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1923

Série A, n° 938

N° d'ordre : 1761

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M^{lle} Suzanne BENOIST

1^{re} THÈSE — **Contribution à l'étude de la constitution de la Cellulose.** — *Préparation et propriétés d'un nouveau Trisaccharide " Le Cellotriose ".*

2^e THÈSE. — **Propositions données par la Faculté.**

Soutenues le *24 juin* 1923 devant la Commission d'examen.

MM. G. BERTRAND, *Président.*

J. PERRIN
PORTIER } *Examineurs.*

PARIS
JOUVE & C^{ie}, ÉDITEURS
15, RUE RACINE, 15

1923

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen MOULIARD, *Professeur*. Physiologie végétale.

Doyen honoraire P. APPELL.

Professeurs honoraires. } P. PUISEUX.
VÉLAIN.
BOUSSINESQ.
PRUVOT.

ÉMILE PICARD	Analyse supérieure et algèbre supérieure.
KÖENIGS	Mécanique physique et expérimentale.
GOURSAT	Calcul différentiel et calcul intégral.
HALLER	Chimie organique.
JOANNIS	Chimie (Enseignement P.C.N.)
JANET	Electrotechnique générale.
WALLERANT	Minéralogie.
ANDOTER	Astronomie.
PAINLEVÉ	Mécanique analytique et mécanique céleste.
HAUG	Géologie.
H. LE CHATELIER	Chimie générale.
Gabriel BERTRAND	Chimie biologique.
M ^{me} P. CURIE	Physique générale et radioactivité.
CAULLERY	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
C. CHABRIÉ	Chimie appliquée.
G. URBAIN	Chimie minérale.
Émile BOREL	Calcul des probabilités et Physique mathém.
MARCHIS	Aviation.
Jean PERRIN	Chimie physique.
ABRAHAM	Physique.
CARTAN	Mécanique rationnelle.
Cl. GUICHARD	Géométrie supérieure.
LAPICQUE	Physiologie.
<i>Professeurs.</i>	GENTIL Géographie physique.
	VESSIOT Théorie des groupes et calcul des variations.
	COTTON Physique générale.
	DRACH Application de l'analyse à la géométrie.
	C. FABRY Physique.
	Charles PÉREZ Zoologie.
	Léon BERTRAND Géologie appliquée et géologie régionale.
	DANGEARD Botanique.
	LESPIEAU Théories chimiques.
	LEDUC Physique théorique et physique céleste.
	MONTEL Mathématiques générales.
	MAURAIN Physique du globe.
	RABAUD Biologie expérimentale.
	WINTREBERT Anatomie et Physiologie comparées.
	HÉROUARD Zoologie.
	Rémy PERRIER Zoologie (Enseignement P.C.N.).
	SAGNAC Physique théorique et physique céleste.
	PORTIER Physiologie.
	BLAISE Chimie organique.
	PÉCHARD Chimie (Enseignement P.C.N.).
	AUGER Chimie analytique.
	M. GUICHARD Chimie minérale.
	GUILLET Physique.

Secrétaire Daniel TOMBECK.



A M. LE DOCTEUR E. ROUX

Membre de l'Institut
Directeur de l'Institut Pasteur

A M. LE PROFESSEUR GABRIEL BERTRAND

Membre de l'Institut
Professeur à la Faculté des Sciences
Chef de Service à l'Institut Pasteur

Témoignage de reconnaissance.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

INTRODUCTION

L'étude de la constitution de la cellulose retient depuis fort longtemps l'attention des chimistes, mais malgré le grand nombre de recherches que cette question a suscitées, on ne peut dire qu'elle ait été encore résolue avec quelque certitude.

Sans doute, il a été établi d'une manière indiscutable que la cellulose est un produit de condensation du glucose, de même que l'amidon, dont la composition élémentaire est identique : mais tandis que chez l'amidon, le produit intermédiaire de la dégradation, le maltose, a été déterminé quantitativement et a permis ainsi de conclure que ce biose est le seul constituant de la molécule, dans le cas de la cellulose, il a bien été trouvé un produit intermédiaire, le cellose, isomère du maltose, mais en rendements variables et n'ayant jamais dépassé, jusqu'à ce jour, les deux tiers de celui qu'on devrait obtenir si ce sucre constituait à lui seul toute la molécule de cellulose.

D'autre part, la cellulose se distingue essentiellement de l'amidon par sa résistance extraordinaire à tous les dissolvants et agents d'hydrolyse ; résis-

tance qui indique, sans doute, une différence profonde de constitution.

On est donc en droit de supposer que, dans la molécule de cellulose, le glucose doit se trouver condensé sous une forme d'unité moléculaire très différente de celle qu'il possède dans la molécule d'amidon.

Il n'a pas encore été décelé dans la dégradation de la cellulose de composé susceptible de vérifier cette hypothèse ; cependant il convient de rappeler ici que l'hydrolyse de la cellulose, étant données les propriétés de résistance de ce corps, qui obligent à employer des réactifs violents tels que les acides concentrés, se fait toujours dans des conditions de brutalité qui rendent très difficile l'obtention de produits intermédiaires.

L'étude des produits d'hydrolyse de la cellulose a été ainsi rendue très ardue, d'autant plus que l'action destructive des acides concentrés trouble toujours considérablement l'évaluation des rendements.

Le glucose, lui-même, a donné lieu à de nombreuses discussions et pendant longtemps, ce sucre n'avait pu être obtenu en rendement suffisant pour prouver qu'il était l'unique composant de la molécule.

Le cellose a pu être décelé il y a quelques années, seulement, lorsque l'emploi d'une méthode de dégradation plus ménagée, telle que l'acétolyse, a permis à des produits intermédiaires d'échapper à une transformation complète en glucose.

Mais l'acétolyse est encore un moyen relativement brutal, vu la concentration du mélange d'anhydride acétique et d'acide sulfurique, dont l'influence destructive et altérante sur les sucres laisse, d'ailleurs, toujours quelques doutes sur l'identité du corps trouvé avec la molécule initiale.

Aussi peut-on se demander quels sont les composés intermédiaires qui seraient obtenus si l'on arrivait à modifier encore davantage les conditions de l'hydrolyse, de façon à réaliser une dégradation douce et régulière qui permettrait à l'unité moléculaire de garder son intégrité.

Il se forme cependant dans l'acétolyse des acétates autres que celui du cellose. On a considéré ces corps comme des produits de transformation incomplète de la cellulose, et ils restent mal définis.

Il paraissait intéressant, dans ces conditions, d'entreprendre des recherches sur les corps formés dans l'acétolyse et il était permis d'espérer pouvoir apporter ainsi une contribution utile à l'étude de la cellulose.

Dans le procédé ordinaire de préparation du cellose, on purifie les acétines brutes, en les dissolvant dans l'alcool bouillant. L'acétine du cellose cristallise par refroidissement et il reste en solution un mélange d'acétates amorphes mal défini.

C'est dans cette liqueur mère d'où a été séparée l'acétine du cellose, que M. Gabriel Bertrand m'a conseillé de rechercher s'il serait possible d'isoler un

produit intermédiaire de l'acétolyse plus condensé que le cellose.

En effet, nous avons pu dans ces recherches arriver à identifier un trisaccharide nouveau formé de trois molécules de glucose ; un tel composé n'a jamais encore été signalé dans l'hydrolyse de la cellulose.

J'expose dans cette thèse les principaux caractères de ce sucre ainsi que les moyens qui ont été employés pour le découvrir dans le mélange d'acétines et pour l'isoler.

Ce travail a été fait dans le Laboratoire de Chimie biologique de l'Institut Pasteur, sous la direction de M. le professeur Gabriel Bertrand.

Qu'il me soit permis de remercier ici ce maître éminent des précieux conseils qu'il m'a prodigués sans cesse et grâce auxquels ces recherches ont pu être menées à bien. Je tiens, avant de quitter son Laboratoire, à lui exprimer ma profonde reconnaissance pour son accueil si bienveillant et pour l'intérêt qu'il a bien voulu me témoigner durant les quatre années que j'y ai passées.

ÉTUDE HISTORIQUE DE LA CONSTITUTION DE LA CELLULOSE

CHAPITRE PREMIER

LES PRODUITS D'HYDROLYSE DE LA CELLULOSE

1° Le glucose

Jusqu'au début du siècle dernier, les chimistes s'étaient uniquement attachés à déterminer la composition de la cellulose, dont Lavoisier avait reconnu l'analogie avec celle de l'amidon, lui attribuant la formule brute $(C^6 H^{10} O^6)^n$ et la rangeant ainsi dans un groupe de corps qu'on nommait les Hydrates de Carbone ; mais aucun d'eux n'avait eu l'idée d'étudier systématiquement les produits de son hydrolyse. Pour eux, l'action de l'acide sulfurique sur la cellulose se limitait à la production d'un charbon, ce qu'elle avait d'ailleurs de commun avec toute substance organique.

Fourcroy et Vauquelin (1) admirent que la matière végétale se décompose, donnant du charbon et de

1. Fourcroy et Vauquelin, *Annales de Chimie*, t. XIII, p. 86.

l'eau, celle-ci en s'unissant à l'acide produit la chaleur développée dans la réaction.

Braconnot (1) le premier, en 1819, constata que l'action de l'acide sulfurique était beaucoup moins simple qu'on ne se l'imaginait et qu'elle conduisait à la formation de sucre de raisin, ainsi qu'on nommait alors le glucose.

Il prenait comme cellulose du linge usé, séché, qu'il traitait par environ une fois et demie son poids d'acide sulfurique concentré ; le coton se transformait en un mucilage et le mélange acide, une fois homogène, était étendu d'eau, donnant une liqueur limpide, mise en ébullition pendant huit à dix heures. Le liquide était alors saturé par du carbonate de calcium et évaporé à sec ; le résidu sec pesait 109 0/0 du poids du linge dissous, remis à consistance de sirop il commençait à cristalliser au bout de vingt-quatre heures et quelques jours après le tout était solidifié en une masse cristalline. Une fois purifié par recristallisation, le produit fut identifié pour du sucre de raisin ou d'amidon (glucose).

Le résultat fit sensation à l'époque : « La conversion du bois en sucre paraîtra sans doute remarquable, écrit Braconnot, et quand on dira, ainsi que cela m'est arrivé, à des personnes peu familiarisées avec les spéculations chimiques, qu'une livre de chiffons peut être transformée en plus d'une livre de sucre, elles regarderont cette propo-

1. Braconnot, *Ann. Chim. et Phys.*, 1819, 2^e série, t. 12, p. 172.

« sition comme dérisoire et s'en amuseront, mais le « résultat n'en sera pas moins réel. »

L'expérience de Braconnot établissait donc la cellulose comme un composé de glucose, la rapprochant ainsi de l'amidon qui donne le même sucre à l'hydrolyse, et dont la formule de dégradation pouvait s'écrire $(C^6H^{10}O^5)_n + n H^1O = n C^6H^{12}O^6$. En outre la méthode d'hydrolyse acide employée ouvrait la voie à l'étude de la constitution interne de ce composé.

Dès lors les travaux sur l'hydrolyse de la cellulose se multiplient, confirmant, pour la plupart, la présence du glucose parmi les derniers produits de dégradation, mais avec des rendements variables.

Blondeau de Carolles (1) signale la combinaison de l'acide sulfurique avec la cellulose, pour donner des acides celluloso-sulfuriques.

Béchamp (2) montre que la substance obtenue en dissolvant la cellulose dans l'acide sulfurique est une dextrine, ressemblant à celle de l'amidon et donnant du glucose par ébullition avec les acides dilués.

Flechsig (3), en 1883, reprend l'expérience de Braconnot, mais en employant de l'acide sulfurique légèrement dilué et en grand excès ; il obtient, dans ces conditions, du glucose cristallisé. Il opérait de la façon suivante : 50 grammes de coton étaient

1. Blondeau de Carolles, Ann. 1844, t. 52, p. 412.

2. Béchamp, Ann. 1856, t. 100, p. 364.

3. Flechsig, Zeits. physiol. Chemie, 1883, t. 7, p. 525.

dissous dans 250 centimètres cubes d'acide sulfurique additionnés de 84 centimètres cubes d'eau, et la solution était diluée jusqu'à ce qu'elle contint 2 o/o d'acide et mise en ébullition pendant cinq à six heures. Elle était alors neutralisée par la Baryte, filtrée et concentrée et donnait des cristaux de glucose, purifié par recristallisation dans l'alcool et identifié par son pouvoir rotatoire et son pouvoir réducteur.

Lindsey et Tollens (1) séparent par la même méthode 3,5 o/o de glucose cristallisé en employant la cellulose bisulfite du bois.

Hönig et Schubert (2) en 1885, en étudiant les acides cellulososulfuriques du coton, indiquent que ces corps forment avec le Baryum des combinaisons en proportions bien définies : Par ébullition de la solution aqueuse, ces sels de Baryum se décomposent, donnant du sulfate de Baryum et un sel organique contenant moins de Baryum, mais pas de sucre. Cependant, ces expériences étant peu nombreuses et les sels de Baryum n'ayant pas été purifiés, la preuve de l'absence du sucre parut très incomplète.

Stern (3) reprend cette étude avec précision et prouve que les acides cellulososulfuriques s'hydrolysent, bien que très difficilement, par ébullition avec les acides dilués, donnant des dextrines et du sucre, ce dernier en petite quantité seulement. Ce faible

1. Lindsey et Tollens, Ann. 1891.267, p. 370.

2. Hönig et Schubert, *Monatsh.*, 1885, t. 6, p. 708 ; 1886.7.455.

3. Stern, *J. Chem. Soc.*, 1895, t. 67, Trans., p. 74.

rendement s'explique, d'après lui, par une destruction du glucose pendant l'hydrolyse acide prolongée nécessaire pour dégrader les éthers sulfuriques.

Les travaux suivants confirment la présence du glucose et avec des rendements plus élevés.

Schwalbe et Schultz (1) arrivent en faisant agir l'acide sulfurique concentré sur la cellulose, à obtenir 20 o/o de dextrose, isolé partie sous forme cristalline, partie sous forme d'osazone.

Jules Ville et Mestrezat (2), en employant l'acide fluorhydrique concentré comme agent d'hydrolyse, obtiennent 50 o/o de glucose.

Ost et Wilkening (3) en 1910, en appliquant la méthode de Flechsig, trouvent une quantité presque théorique de glucose évalué par son pouvoir rotatoire et son pouvoir réducteur.

Ce résultat est encore confirmé en 1913 par Willstätter et Zechmeister (4) qui se servent d'une méthode différente : ils dissolvent le coton dans l'acide chlorhydrique à 40-41 o/o et laissent l'hydrolyse se faire à froid. En suivant la réaction au polarimètre, ils trouvent 96,3 o/o du rendement théorique de glucose.

Ces dernières expériences, qui signalent des rendements presque quantitatifs de glucose, n'ont pas semblé convaincantes à de nombreux chimistes, étant

1. Schwalbe et Schultz, *Ber.*, 1910, t. 43, p. 913.

2. Jules Ville et Mestrezat, 1910, *C. R.*, t. 150, p. 753.

3. Ost et Wilkening, *Chem. Zeit.*, 1910, t. 34, p. 461.

4. Willstätter et Zechmeister, *Ber.*, 1913, t. 46, p. 2401.

données les conditions dans lesquelles elles étaient faites : la valeur de constatations basées sur l'emploi de réactifs violents comme les acides concentrés et sur le pouvoir rotatoire ou réducteur de sirops non cristallisés a été contestée par eux, à bon droit. En particulier, l'expérience de Willstatter et Zechmeister dans laquelle la quantité de glucose est évaluée au polarimètre dans une solution acide concentrée, a été très vivement critiquée, étant donné l'action condensatrice bien connue de l'acide chlorhydrique sur les sucres. Les auteurs avaient cru que, vu la faible concentration du sucre dans la solution, il ne pouvait se former de l'isomaltose, mais Davis (1) a montré que l'acide chlorhydrique agit encore sur une solution à 1 o/o de glucose.

Miss Cunningham (2) a démontré les erreurs possible de cette expérience en la répétant sur deux sortes de cellulose : celle du coton et celle de sparte, cette dernière différant de la première par le fait qu'elle donne à la distillation des rendements élevés de furfurool et doit par conséquent contenir dans sa molécule un groupement différent. Or, hydrolysées suivant la méthode de Willstatter et Zechmeister, elles ont fourni toutes deux des sirops ayant une activité optique concordante, et d'où le dextrose n'a pu être isolé.

S'il paraissait donc bien établi que le glucose est un produit important de l'hydrolyse de la cellulose.

1. Davis, *J. Soc. Dyers and Col.*, 1914, t. 30, p. 249.

2. Cunningham, *J. Chem. Soc.*, 1918, Trans., v. 113, p. 173.

il n'était pas encore prouvé qu'il fut le seul, et quelques auteurs ont pu penser qu'il existe, dans la molécule de cellulose, un noyau différent à côté de celui du dextrose.

Fenton et Gostling (1) en traitant de nombreux hydrates de carbone par l'acide bromhydrique sec en solution chloroformée ou étherée, avaient montré en 1901, que seuls les composés possédant un noyau cétonique (lévalose, sorbose, saccharose, inuline) fournissaient, sous l'action de ce réactif, des rendements élevés de bromo-méthyl-furfuraldéhyde cristallisé suivant la formule générale



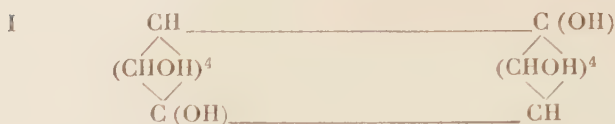
tandis que les aldoses ou leurs dérivés donnaient seulement de petites quantités d'un sirop incristallisable. La cellulose ayant donné également un rendement de dérivé bromo-furfuré cristallisé supérieur à 30 o/o, les auteurs ont conclu à la présence d'un noyau cétonique dans sa molécule.

Cross et Bevan (2) ont soutenu cette opinion, en s'appuyant en outre sur ce fait que les produits d'oxydation de la cellulose ne contiennent pas de composés ayant la chaîne normale en C^6 , preuve, disent-ils, que le groupement initial est cétonique.

Une autre preuve d'ordre physiologique serait donnée par un ferment acétique, la plante du vinaigre, qui se développe beaucoup mieux et forme plus de cellulose quand elle est cultivée sur du lévu-

1. Fenton et Gostling, *J. Chem. Soc.*, 1901, v. 79, Trans. p. 361.
2. Cross et Bevan, *J. Chem. Soc.*, 1901, v. 79, Trans. p. 366.

lose au lieu de l'être sur des aldoses. Cross et Bevan ont été ainsi conduits à proposer pour la cellulose la formule



Plus récemment, la même théorie a encore été défendue par Miss Cunningham (1) qui a constaté que, pendant l'hydrolyse sulfurique de la cellulose, il se développe des fonctions acides avec production de composés sulfuriques stables, ne donnant pas de glucose par ébullition avec les acides. Cette réaction n'est obtenue, d'après elle, avec aucun aldose ou anhydride d'hexose.

Mais, à l'heure actuelle, l'hypothèse de la constitution cétonique de la cellulose, est complètement abandonnée. La spécificité de la réaction de Fenton et Gostling, qui était considérée comme caractéristique des cétooses et de leurs dérivés, a été contestée dernièrement par Hibbert et Hill (2) qui ont obtenu, contrairement aux résultats de Fenton et de Gostling, des rendements également élevés en bromo-méthylfurfuraldéhyde, en faisant agir l'acide bromhydrique sur du glucose pur, du méthylglucoside et du celose. Le fait que la cellulose donne ce dérivé n'implique donc pas la présence d'un noyau cétonique dans sa molécule.

1. Cunningham, *loc. cit.*

2. Hibbert et Hill, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1923. t. 75, p. 176.

Enfin, en 1922, Irvine et Hirst (1) ont pu établir, par une méthode d'une sûreté indiscutable, que le glucose est le seul produit constituant de la molécule de cellulose. Ils détruisent la cellulose par acétolyse; les acétates de polysaccharides obtenus ainsi sont chauffés à l'autoclave à 100 degrés avec de l'alcool méthylique contenant 5 o o d'acide chlorydrique. L'hydrolyse est ainsi accompagnée de condensation du sucre libéré avec l'alcool méthylique, et le glucose se trouve protégé contre l'action destructive des agents hydrolysants. On obtient un méthylglucoside cristallisé qui donne par hydrolyse du glucose pur.

Irvine et Hirst avaient déjà en 1920 obtenu par cette méthode 85 o/o du rendement théorique de glucose. En 1922, en modifiant légèrement l'acétolyse par l'emploi du chlorure de sulfuryle comme catalyseur, suivant le procédé indiqué par Barnett (2), ils ont obtenu un rendement de 95,5 o/o, qui peut être considéré comme quantitatif, étant données les pertes inévitables dans le cours de l'opération.

Monier-Williams (3) est arrivé au même résultat, en employant la méthode d'hydrolyse sulfurique directe de la cellulose, qui lui a permis d'isoler 90,67 o/o de glucose cristallisé.

1. Irvine et Hirst, *J. Chem. Soc.*, 1920, v. 117, Trans. p. 1489 ; 1922, T. 1585, v. 121-122.

2. Barnett, *J. Soc. Chem. Ind.*, 1921, p. 40.8, T.

3. Monier-Williams, *J. Chem. Soc.*, 1921, v. 119-120, Trans. p. 803.

2° Le Cellose

Un grand progrès sur les méthodes de dégradation de la cellulose au moyen des acides forts, a été réalisé par l'emploi de l'acétolyse, dont le principe, a été indiqué par Franchimont (1). Cette méthode consiste à traiter la cellulose par un mélange d'anhydride acétique en excès, et d'acide sulfurique en petite quantité, ce dernier jouant seulement le rôle de catalyseur de la réaction.

Si le mélange est abandonné à la température ordinaire, il se sépare, au bout de quelques jours, des acétates de polysaccharides cristallisés. D'autres auteurs, opèrent l'acétylation à chaud ; elle se fait ainsi en quelques instants et les acétates peuvent être recueillis par précipitation dans l'eau.

Dans ces conditions, il y a hydrolyse et acétylation simultanées de la molécule de cellulose ; des composés intermédiaires se trouvent ainsi bloqués en fournissant des dérivés cristallins, dans lesquels il est possible de déceler des produits qui échappent à l'investigation dans les sirops incristallisables obtenus sous l'action des acides concentrés.

En appliquant la méthode de Franchimont à la dégradation du papier filtre, Skraup et König (2) ont isolé parmi les produits de l'acétolyse, un corps

1. Franchimont, *Ber.*, 1879, t. 12, p. 1941.

2. Shraup et König, *Ber.*, 1901, t. 34, p. 1115.

bien cristallisé, que Franchimont avait déjà obtenu et avait pris pour un triglucose onze fois acétylé, mais que les auteurs, après l'avoir purifié par cristallisation dans l'alcool à 95 degrés, ont identifié pour l'octo-acétate d'un nouveau biose. Celui-ci est obtenu en saponifiant l'acétate par la potasse alcoolique. C'est un sucre réducteur cristallisé, isomère du maltose, donnant du glucose à l'hydrolyse, et à qui Skraup et König ont donné le nom de cellose.

La découverte de ce sucre marque un point capital de l'histoire de la cellulose car son existence permet de conclure que la cellulose et l'amidon, quoique formés l'un et l'autre par condensation d'un même principe initial, le d-glucose, diffèrent par le mode d'union de leurs parties constituantes.

La préexistence du cellose dans la molécule de cellulose semble bien prouvée par l'identité de ses dérivés avec ceux de la cellulose. Haworth et Hirst (1) ont montré que le cellose méthylé fournit à l'hydrolyse acide, un triméthylglucose identique à celui que Denham et Woodhouse (2) avaient isolé de la cellulose méthylée.

D'ailleurs, le cellose est caractéristique de la cellulose, car il n'a jamais été obtenu en partant des autres hydrates de carbone, tandis que l'acétolyse de toutes les celluloses en fournit, celle du bois comme celle du coton (3). La tunicine du test des

1. Haworth et Hirst, *J. Chem. Soc.*, 1921, v. 119-120, Trans. p. 193.

2. Denham et Woodhouse, *J. Chem. Soc.*, 1914, v. 105, Trans. p. 2357.

3. Wise et Russel, *J. Ind. Eng. Chem.*, 1922, v. 14, p. 285.

Ascidies, d'où l'on a isolé du cellose par hydrolyse, doit être, par conséquent, considérée comme une cellulose.

Les propriétés du cellose ont été étudiées par de nombreux auteurs. Elles seront décrites dans la partie expérimentale :

Sa formule de constitution a été déterminée par des travaux récents de Haworth et Leitch et Haworth et Hirst. Haworth et Leitch (1) avaient proposé, en 1919, de lui attribuer une formule identique à celle du lactose, se basant sur une constatation de Hudson (2) qui signalait la similitude des propriétés optiques du lactose et du cellose, et sur le fait qu'ils avaient eux-mêmes isolé du lactose méthylé un triméthylglucose identique à celui qui est donné par la cellulose méthylée. Les auteurs concluaient que le mode d'union des résidus d'hexose dans ces deux sucres doit être le même.

Cette structure a été confirmée par les travaux de Haworth et Hirst (3) qui ont déterminé les sucres méthylés obtenus dans l'hydrolyse du méthylcellose et la place des groupements méthylés dans la molécule. Ces sucres appartiennent au type oxyde de butylène et le mélange ne contient que du tétraméthylglucose 2 : 3 : 5 : 6 et du triméthylglucose 2 : 3 : 6. Ces résultats montrent que les deux molécules de

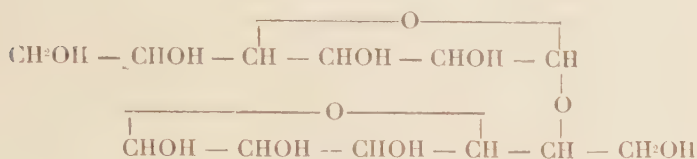
1. Haworth et Leitch, 1919, *J. Ch. Soc.*, v. 115, Trans. p. 809.

2. Hudson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1915, t. 37, p. 1589 et 1916, t. 38, p. 1566.

3. Haworth et Hirst, *J. Chem. Soc.*, 1921, v. 119-120, Trans. p. 193.

glucose doivent s'éthérifier en 1 : 5. Le cellose peut donc être représenté par la formule suivante :

II



Bergmann (1) a donné de nouvelles preuves de l'exactitude de cette formule en étudiant la place des liaisons oxydiques internes dans le cellobial, qui est un anhydride à fonction éthylénique du cellose.

Une question très importante s'est posée dès le début au sujet des relations du cellose et de la cellulose : c'est celle des rendements en cellose qui peuvent être obtenus.

En effet, si la cellulose est formée uniquement de cellose, de même que l'amidon est formé uniquement de maltose, l'hydrolyse doit pouvoir fournir, comme pour l'amidon, 105 0/0 environ de biose.

Mais, si les rendements obtenus sont très inférieurs à ce chiffre, on peut conclure avec vraisemblance que le cellose ne forme qu'une partie de la molécule, un noyau seulement, contenant l'enchaînement caractéristique du cellose et, dans ce cas, les rendements obtenus donneront des renseignements précieux sur l'importance de ce noyau :

Cette question a été étudiée par de nombreux auteurs.

1. Bergmann, *Naturwiss.*, 1921, t. 9, 308 et Bergmann et Schotte, *Ber.*, 1921, t. 54, p. 1564

Les procédés d'acétylation à haute température, comme ceux de Shraup et König et de Maquenne et Goodwin, donnent un faible rendement de cellose, ne dépassant généralement pas 10 o/o.

La méthode d'acétylation à froid, laissant le mélange acétylant agir à une température relativement basse sur la cellulose, pendant plusieurs jours ou même plusieurs semaines, donne des rendements plus élevés. Dans ces conditions Klein (1) en 1912 établit nettement un rendement de 30 o/o au moins.

Ost (2) en 1913, 33 o/o.

Madsen (3) en 1917, obtient 32 à 37 o/o.

Hess et Wittelsbach (4) ne peuvent dépasser 30 o/o.

Il paraît évident cependant que ces chiffres sont trop faibles, étant donné que des pertes en cellose, dues à l'action de la solution acétylante sur les acétates formés, sont inévitables pendant la réaction.

Karrer et Widmer (5) ont essayé de déterminer la proportion de ces pertes en traitant la cellulose, le cellose, l'octo-acétate de cellose et le tri-acétate de cellulose par le mélange d'anhydride acétique et d'acide sulfurique ; ils pèsent ensuite la quantité d'acétate de cellose restant, après l'avoir fait cristalliser dans l'alcool. Les auteurs ont été ainsi conduits à conclure que la cellulose contient au moins 50 o/o de cellose.

1. Klein, *Zeits. angew. Chem.*, 1912, t. 25, p. 1409.

2. Ost, *Verh. Ges. deut. Naturforsch. Aerzte*, 1913, p. 124.

3. Madsen, *Diss Hanover*, 1917.

4. Hess et Wittelsbach, *Zeit. Elektrochem.*, 1920.26.232.

5. Karrer et Widmer, *Helv. Chim. Acta*, 1921, t. 4, p. 174.

Freudenberg (1) a repris le même travail et a déterminé avec une grande précision la quantité d'acétate de cellose détruit dans chaque stage de la réaction. Il faisait agir le mélange acétylant sur l'octo-acétate de cellose dans les conditions exactes de chaque période de l'acétylation. En ajoutant les quantités qui se perdent ainsi au rendement de 33-36 o/o environ trouvé par la plupart des auteurs, il arrive à établir un rendement total de 60 à 67 o/o de cellose.

3° L'Isocellose

Il faut encore mentionner ici, dans l'étude historique des produits d'hydrolyse de la cellulose, que Ost et Prosiegel (2) et Ost et Knoth (3) ont dit avoir découvert parmi les acétates amorphes provenant de l'acétolyse de la cellulose, un nouveau sucre acétylé qu'ils croient être un biose isomère du cellose, et qu'ils ont appelé le celloisobiose. Il est douteux que le corps qu'ils ont étudié soit un produit pur; les propriétés qu'ils lui attribuent présentent une grande similitude avec celles des mélanges complexes de sucres d'où a été isolé le trisaccharide qui fait l'objet de cette thèse. Cette question sera discutée dans la partie expérimentale.

1. Freudenberg, *Ber.*, 1921. 54. B. t. 72, p. 767.

2. Ost et Prosiegel, *Zeit. angew. Chem.*, 1920, t. 33, p. 100.

3. Ost et Knoth, *Cellulose Chemie*, 1922, t. 3, p. 25.

CHAPITRE II

LA CONSTITUTION DE LA CELLULOSE

Les hypothèses qui ont été émises sur la constitution de la cellulose sont aussi nombreuses que diverses.

Sans reparler ici de la théorie de Cross et Bevan, qui admet un noyau cétonique dans la cellulose, nous ne nous occuperons que de celles qui considèrent cet hydrate de carbone comme formé entièrement de glucose.

Cette composition a été interprétée de différentes manières.

En effet, la condensation du glucose $C^6H^{12}O^6$, peut se faire de trois façons différentes pour produire un composé de formule générale $(C^6H^{10}O^5)^n$:

D'une part, la perte d'eau pourrait être intramoléculaire et porter sur chaque molécule de glucose, qui donnerait ainsi un anhydride interne $C^6H^{10}O^5$; n de ces molécules se polymériseraient ensuite pour former la cellulose.

D'autre part, l'élimination d'eau pourrait aussi se faire entre les molécules de glucose prises deux à deux ; un grand nombre de molécules ainsi soudées

les unes aux autres, répondrait dans l'ensemble à la formule $(C^6H^{10}O^4)^n$.

Mais, on peut encore envisager la formation de noyaux, ne contenant chacun qu'un petit nombre seulement de ces résidus de glucose liés ensemble; l'agrégation de plusieurs de ces noyaux constituerait alors la cellulose.

Chacune de ces hypothèses a eu ses défenseurs.

Parmi les théories qui font de la cellulose un composé d'un anhydro-glucose, la plus connue est celle de A. Pictet et de ses collaborateurs (1).

Appliquant à divers hydrates de carbone, la méthode de distillation sous pression réduite qui lui avait déjà donné des résultats intéressants dans la décomposition de la houille, il a obtenu en distillant du coton desséché, à 210° sous 12-15 m/m de pression, 45 o/o environ d'un anhydride du glucose cristallisé, ayant la même composition centésimale que la cellulose, $C^6H^{10}O^5$, et qui a été identifiée à la lévo-glucosane trouvée autrefois par Tanret (2) dans l'hydrolyse de certains glucosides. L'amidon, traité dans les mêmes conditions, fournit également de la l-glucosane avec un rendement qui est à peu près du même ordre. Les produits d'hydrolyse de l'amidon : dextrine, maltose, glucose (3), soumis à la distillation

1. Pictet et Sarasin, *Helv. Chim. Acta*, 1918, t. 11, p. 87.

2. Tanret, *B. S. Ch.*, s. 11, t. 49, p. 1894.

3. Karrer a montré cependant que, si le glucose ordinaire ne donne pas de l-glucosane dans ces conditions, le glucose β en fournit avec un bon rendement.

méthylcellose : ce qui prouverait que la l-glucosane n'a pas de relation de structure avec la cellulose.

D'après ces auteurs, la formation de la l-glucosane, dans la réaction de Pictet, serait due à une hydrolyse de la cellulose par les acides formés dans la distillation sèche et le glucose ainsi libéré distillerait en donnant son anhydride.

Hess et Wittelsbach (1) ont confirmé encore l'absence de la chaîne de la l-glucosane dans la cellulose, en montrant que ce corps ne se trouve pas dans les produits de distillation dans le vide de l'éthylcellulose.

D'ailleurs l'hypothèse de Pictet n'explique pas les différences qui existent entre la cellulose et l'amidon, tous deux étant d'après lui, de simples polymères de la même l-glucosane, et ne tient pas compte du fait que l'un de ces corps donne du cellose et l'autre du maltose.

Green (2) avait, en 1904, déjà présenté la cellulose comme un agrégat d'un anhydride intérieur bicyclique d'une simple molécule de glucose. La formule qu'il proposait (formule IV.)

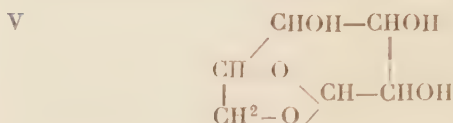


est identique à celle que Pictet avait d'abord attribuée à la l glucosane, mais qu'il a modifiée plus tard.

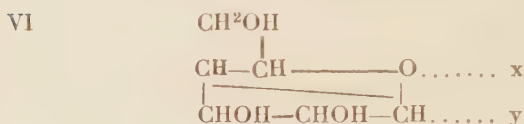
1. Hess et Wittelsbach, *Zeit Elektrochem.*, 1920, 26, p. 232.

2. Green, *J. Chem. Soc.*, 1906, v. 89, p. 811.

Vignon (1) en 1911 a proposé aussi pour l'unité moléculaire une formule d'hexose acétalisée cyclique



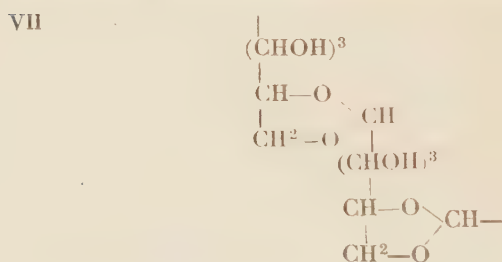
Enfin, tout dernièrement, Hibbert (2) a encore mis en avant une formule d'anhydro-glucose



d'où la polymérisation procéderait par addition d'unités semblables en α et en γ .

Toutes ces formules n'expliquent pas la formation du cellose, et la plupart des auteurs pensent que les résidus de dextrose sont liés entre eux dans la molécule de cellulose.

Tollens en 1895 a proposé une formule composée de molécules de glucose acétalisées, formant une chaîne de longueur indéfinie et fermée cycliquement.



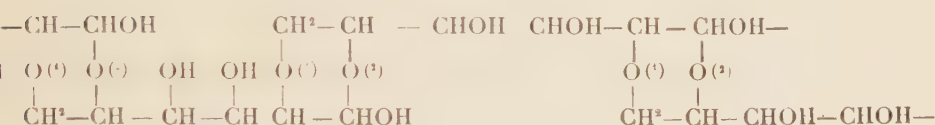
Cette formule explique bien l'apparition de pro-

1. Vignon, *Bull. Soc. Ch.*, 1899, t. 21, p. 1599.

2. Hibbert, *J. Ind. Eng. Chem.*, 1921, 13, 256, p. 334.

priétés réductrices par hydrolyse, mais il faut remarquer qu'une telle chaîne avec ses soudures acétaliques serait rompue très facilement par chauffage avec les acides dilués, ce qui ne s'accorde pas avec les propriétés de résistance de la cellulose à tous les agents d'hydrolyse.

Euler (1) en 1921 a repris l'idée du double pont d'oxygène trouvé dans la formule de Green, mais il l'a remaniée pour faire de la cellulose un produit de haute condensation moléculaire contenant une longue chaîne de sucres.



La formule VIII est une des formules possibles envisagées par Euler pour la cellulose. Les liaisons oxygénées entre chaque résidu C¹ sont de deux sortes : l'une (1) correspond à la formation d'un éther, l'autre (2) d'un demi acétal.

La très grande extension de la chaîne dans cette formule est opposée aux vues actuelles de la science sur la cellulose. Depuis quelques années, l'opinion tend à s'établir que la molécule de cellulose est probablement beaucoup plus simple qu'on ne se l'imaginait, les données cryoscopiques n'obligeant pas à admettre un poids moléculaire aussi élevé, vu le caractère colloïdal des solutions.

1. Euler, *Chem. Zeit.*, 1921, t. 122, p. 977.

La résistance particulière de la cellulose aux agents d'hydrolyse s'expliquerait dans ce cas, non plus par un très haut degré de condensation, mais par la polymérisation, au moyen de valences résiduelles d'une force extraordinaire, de molécules élémentaires très simples, formées seulement de quelques résidus d'hexose.

Les travaux de Herzog et Jancke (1) ont fourni une base solide à cette hypothèse. Ces savants ont étudié l'action des rayons de Röntgen sur la cellulose. Ils ont montré qu'elle donne un diagramme semblable à celui de cristaux rhombiques, rangés régulièrement le long d'un axe; et d'après la valeur du parallélopipède élémentaire, il semblerait que le groupe $(C^4H^{10}O^5)^4$ soit régulièrement répété dans la molécule.

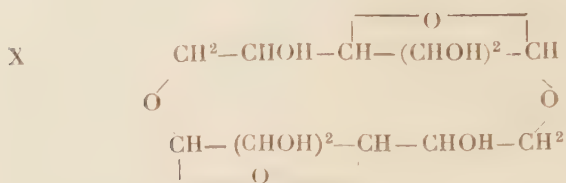
Herzog pense que ces unités fondamentales sont constituées ou bien d'anhydrides internes du cellose réunis en paires ou bien de chaînes de restes de dextrose pris quatre à quatre, et formant des anneaux. Les molécules seraient tenues ensemble dans les cristaux par des valences d'une très grande énergie, appelés affinités cristallines, dont la force inusitée expliquerait les propriétés de résistance de la cellulose.

Karrer (2) estime que le degré de polymérisation de la cellulose n'est pas grand, d'après les analogies de sa chaleur de combustion et de son spectre de Röntgen avec ceux de l'amidon.

1. Herzog et Jancke, *Ber.*, 1920, 53 B. p. 2162, et Herzog, *Cellulose Chemie*, 1921, t. 2, p. 101.

2. Karrer, *Cellulose Chemie*, 1921, t. 3, p. 125; Karrer et Smirnow, *Helv. Chim. Acta*, 1921, t. 6, p. 187.

sa formation. Quant au diamylose, il serait représenté par la formule :



qui rend compte de la transformation quantitative de l'amidon en maltose, puisque le même résultat doit suivre de la rupture des deux liaisons glucosidiques.

L'hydrolyse plus facile de l'amidon par rapport à celle de la cellulose s'explique par le fait que chez le diamylose les groupes alcooliques concernés dans les liaisons sont tous deux primaires.

La théorie de Karrer est intéressante parce qu'elle rend compte d'un grand nombre de faits, mais la base expérimentale sur laquelle elle repose est assez faible. Il est difficile aussi d'admettre qu'il se forme du maltose dans la dégradation de la cellulose, car ce sucre n'est pas d'une hydrolyse beaucoup plus facile que le cellose et il n'y a pas de raisons pour qu'il n'ait pu être isolé comme ce dernier.

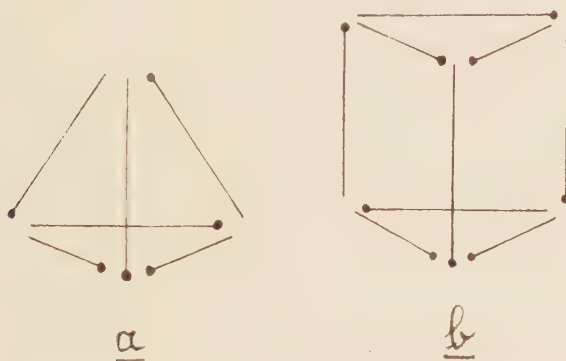
Un essai curieux d'interprétation des différences de propriétés de la cellulose et de l'amidon, au moyen des influences stériques, a été publié en 1922 par Lynst Zwikker (1) :

« Il est séduisant, dit-il, de se figurer les molécules
« des hydrates de carbone composées d'éléments

1. Lynst Zwlkker, *Rec. Trav. Ch. des Pays-Bas*, 1922, n° 1, p. 19.

« tout à fait semblables, comme des groupements
« harmonieux, de telle façon que l'espace qu'ils
« occupent soit autant que possible rempli d'une
« matière homogène. »

Il figure ainsi, dans l'amidon, les molécules de
sucre orientées suivant les arêtes d'un tétraèdre dont
les sommets sont tronqués (a)



tandis que dans la cellulose, elles seraient disposées
suivant la forme fondamentale du prisme triangulaire (b).

On voit, d'après la forme des soudures, que sur les
neuf résidus de glucose figurant les arêtes du prisme,
six seulement se sépareraient à l'état de cellose, ce
qui s'accorde avec le rendement maximum de 60 o/o
obtenu généralement.

Les différences entre ces configurations rendent
suffisamment compte, d'après Lynst Zwikker des
différences dans les façons de réagir de la cellulose
et de l'amidon.

Une autre hypothèse a été émise par Hess et Wittelsbach (1) qui ont proposé, pour la molécule élémentaire de cellulose, une structure d'un genre différent, modelée sur celle des glucosides, où les cinq fonctions alcooliques du glucose seraient éthérifiées par des résidus semblables, donnant une formule analogue à celle de Fischer pour les tannins. Cette unité, appelée le celluxose, formerait la cellulose en s'agrégeant par des valences résiduelles. Mais sa formule montre qu'elle donnerait à l'hydrolyse 30 o/o seulement au maximum de cellose: elle ne peut donc pas représenter la cellulose.

Tout dernièrement, Irvine et Hirst (2) ont apporté quelques précisions nouvelles à la connaissance structurale de l'unité moléculaire, en appliquant à la cellulose méthylée la méthode d'hydrolyse suivie d'identification des sucres méthylés obtenus, déjà employée par Denham et Woodhouse (3) en 1914.

Cette méthode permet de déterminer la nature et la place des liaisons dans la molécule: la dégradation de la cellulose méthylée donnant des sucres où chaque groupe $O.CH^3$ représente un groupe OH libre du composé initial, aussi loin, du moins, que le degré de méthylation a pu être poussé.

La plupart des auteurs (4) ont reconnu et Irvine et

1. Hess et Wittelsbach, *Zeit. Elektrochem.*, 1920, 26, p. 232.

2. Irvine et Hirst, *J. Chem. Soc.*, 1923, v. 123-124, Trans. p. 518.

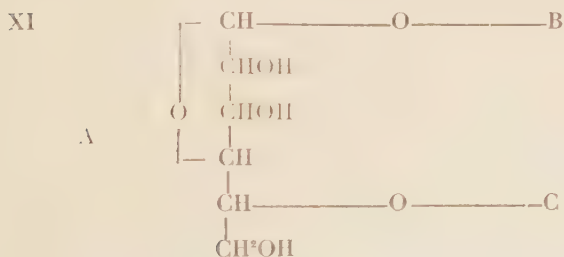
3. Denham et Woodhouse, *J. Chem. Soc.*, 1914, 105, Trans. 2357-2.

4. Green, *J. Chem. Soc.*, 1906, v. 89, Trans. 811. Denham, *J. Chem. Soc.*, 1921, v. 119-120, Trans. p. 77.

Hirst l'ont confirmé, que, contrairement à l'opinion autrefois émise par Cross et Bevan qui attribuaient quatre OH libres à la cellulose par groupe de six atomes de carbone, ce nombre est seulement de trois OH lorsque la molécule n'a subi ni hydrolyse ni oxydation.

Mais on pouvait penser que cette proportion n'est qu'une moyenne pour l'ensemble de la molécule, rien ne prouvait que certains groupes n'en possèdent pas davantage et d'autres moins.

Denham et Woodhouse (1) avaient bien obtenu un triméthylglucose 2 : 3 : 6 en hydrolysant de la cellulose triméthylée, mais ce sucre n'avait pas été isolé en rendement quantitatif, et ne pouvait, par conséquent représenter qu'une partie de la molécule initiale qui pouvait être figurée par la formule :



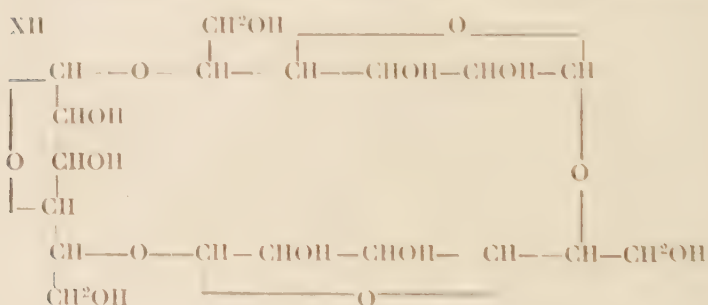
où B et C représentent des résidus de glucose sur la structure desquels on ne savait rien, A seulement étant connu.

Irvine et Hirst ont alors repris le travail de Denham et Woodhouse en modifiant leur procédé d'hydrolyse

1. Denham et Woodhouse, *J. Chem. Soc.*, 1914, v. 105, Trans. p. 2357.

de façon à obtenir un rendement quantitatif de glucose méthylé. Ils ont dans ces conditions isolé, en quantité presque théorique, uniquement le triméthyl glucose 2 : 3 : 6 prouvant ainsi que la proportion de 3 OH par groupe C⁶ et la liaison en 1 et en 5 existent dans toute la molécule de cellulose.

Dès lors la façon la plus simple de représenter l'unité moléculaire de la cellulose en tenant compte du rendement maximum de 60 o/o environ de cellose obtenu jusqu'à présent, est de la figurer par un trianhydroglucose fermé cycliquement, dont la formule XII est donnée par les auteurs comme la plus probable.



Cette formule satisfait à toutes les propriétés connues de la cellulose, mais il est évident que tout autre nombre de résidus de glucose, multiple de 3, pourrait être disposé de façon à répondre aux mêmes propriétés.

PROPRIÉTÉS DU CELLOSE

Avant d'aborder l'exposé des recherches qui m'ont amenée à isoler le cellotriose, il est utile de rappeler ici les principales propriétés du cellose dont j'ai eu d'abord à le différencier et à le séparer.

Le cellose est soluble dans l'eau, très peu soluble dans l'alcool concentré. J'ai déterminé pour ses coefficients de solubilité dans l'alcool, à la température de 18°, les valeurs suivantes :

Titre de l'alcool	Poids de sucre dans 100 cc. de solution
90°... ..	0 gr. 09
85°... ..	0 gr. 16
80°... ..	0 gr. 25
75°... ..	0 gr. 38
70°... ..	0 gr. 55

Schliemann indique pour son point de fusion 225° ; mais en opérant avec du cellose purifié deux fois par recristallisation dans l'alcool méthylique, j'ai trouvé au bloc Maquenne, 252-253°.

La cryoscopie donne des valeurs anormales, voisines de 300, au lieu de 342 (Maquenne et Goodwin) (1).

1. Maquenne et Goodwin, *B. Soc. Chim.*, 1904, t. 31, S3, p.854.

Le cellose présente le phénomène de la multirotation. Son pouvoir rotatoire stable en solution à 8 o/o est $\alpha (d) = + 34^{\circ}$ (Maquenne) — $= + 33^{\circ}7$ (Skraup).

Son pouvoir réducteur a été déterminé par G. Bertrand et Holderer (1) qui ont trouvé les chiffres suivants.

Cellose en mgr.	Cu en mgr.
10	14,4
20	27,9
40	55,8
50	67,7
60	82,2
90	124,5

En moyenne 1 milligramme de cellose précipite 1 mgr. 38 de cuivre ; comme le glucose précipite 1 mgr. 91, le cellose réduit 28 o/o de fois moins que le glucose.

Le rapport de ses pouvoirs réducteurs après et avant hydrolyse est 1,5.

Le cellose donne une osazone cristallisée, soluble à chaud, fondant à 198° au bloc Maquenne.

L'hydrazone ne cristallise pas.

L'hexaphénylméthane et l'oxime sont amorphes.

L'oxydation par l'acide nitrique donne de l'acide saccharique ; par l'eau de Brome, on obtient de l'acide cellobionique $C^{12}H^{22}O^{12}$ qui s'hydrolyse en dextrose et en acide gluconique (Maquenne et Goodwin).

1. G. Bertrand et Holderer, *Ann. Inst. Pasteur*, 1910, t. XXIV, p. 180.

L'acétylation peut fournir deux octo-acétates isomères. Celui obtenu par la méthode de Skraup et König cristallise dans l'alcool en fines aiguilles fondant à 222-229° son pouvoir rotatoire dans le chloroforme est $\alpha (d) = - 41^{\circ}5$. L'autre isomère s'obtient en acétylant le cellose en présence d'acétate de sodium sec ; son pouvoir rotatoire en solution chloroformée est $\alpha (d) = - 5^{\circ}8$. Traité par l'anhydride acétique et l'acide sulfurique, il est rapidement transformé dans le premier [(Maquenne et Goodwin-Schliemann (1)].

Le cellose n'est hydrolysé ni par la maltase ni par la sucrase, ni par la lactase. G. Bertrand et Holderer (2) ont découvert sa diastase spécifique, la cel-lase, dans les organes de divers végétaux (amandes d'abricotiers, graines d'orge, mycélium d'*Aspergillus niger*, etc...).

1. Schliemann, *Annalen.*, 1911.378.336.

2. G. Bertrand et Holderer, *Ann. Inst. Pasteur*, 1910, t. XXIV, p. 182.

RECHERCHES PERSONNELLES

L'exposé de ces recherches est divisé en deux parties : la première comprend la préparation des acétates amorphes en partant de la cellulose et les recherches préliminaires qui ont conduit à isoler de leur mélange un sucre pur.

Les diverses déterminations qui ont permis de caractériser ce sucre comme un trisaccharide sont décrites dans la deuxième partie ainsi que ses propriétés principales.

PREMIÈRE PARTIE

Préparation des acétates amorphes

J'ai employé dans ces expériences la cellulose du papier filtre ordinaire, qui est presque complètement pure, elle contient 0 gr. 3 0/0 environ de matières minérales et 6 0/0 d'eau.

Acétylation de la cellulose. — L'acétylation a été faite en suivant la technique de Maquenne et Goodwin (1), avec quelques modifications de détail.

Le papier, non desséché, est découpé en longue bandelettes de 12 à 15 centimètres de longueur sur 1 à 2 centimètres de largeur, et distribué en portions de 15 grammes qui seront traitées chacune séparément. On mélange d'autre part dans une fiole conique de 250 centimètres cubes, 60 centimètres cubes d'anhydride acétique pur (distillé entre 135 et 140°) et 8 centimètres cubes d'acide sulfurique (Degrés B. = 65° 7), le mélange est refroidi à la température ordinaire sous un courant d'eau. Le papier est alors introduit dans la fiole, le plus rapidement possible, en entraînant les bandelettes avec une baguette de verre épaisse et en agitant vivement pour éviter la

1. Maquenne et Goodwin, *B. S. Ch.*, 1904, t. 31, 3^e série, p. 854.

formation de masses compactes qui favoriseraient la carbonisation.

Le mélange d'abord pâteux, brunit et devient fluide, tandis que la température s'élève à 85-90° on chauffe alors avec précaution jusqu'à 100 degrés, environ en agitant le mélange avec un thermomètre. Parfois, si la réaction a été vivement conduite, il n'est pas nécessaire de chauffer, la température s'élève spontanément jusqu'à 100-105 degrés. On agite pendant quelques secondes en maintenant la température stationnaire, le liquide prend une teinte rouge acajou sombre : on le verse alors en filet mince dans un litre d'eau froide placée dans un verre à pied. Il se fait un précipité floconneux abondant d'acétines qui se rassemblent bientôt en masses visqueuses ayant la consistance du caoutchouc. On le recueille sur un entonnoir en porcelaine et on le lave soigneusement trois ou quatre fois en détachant chaque fois le précipité du filtre et en le délayant dans l'eau, jusqu'à disparition de la réaction acide. Il est alors séché à l'étuve à 25 degrés pendant vingt-quatre heures.

Séparation de l'acétine du cellose. — Cinq cent grs. d'acétines séchées sont introduits dans un ballon avec 2 litres d'alcool à 95 degrés. On porte à l'ébullition au bain marie jusqu'à dissolution complète, le liquide est alors filtré sur un entonnoir à filtration chaude. L'acétate de cellose ne tarde pas à se déposer par refroidissement et, au bout de vingt-quatre heures, la cristallisation est complète. Les cristaux

d'acétine du cellose sont essorés à la trompe et serviront à la préparation du cellose. Les eaux-mères filtrées restent limpide même après plusieurs jours, concentrées à demi-volume, elles ne laissent pas déposer d'acétine du cellose. Elles contiennent le **mélange des acétates amorphes solubles.**

Rendements en acétines. — Cent grammes de papier, traités par cette méthode, donnent environ 200 grammes d'acétines brutes qui, après cristallisation, fournissent 30 grammes d'octo acétate de cellose. Il reste donc en solution environ 170 grammes de divers corps acétylés.

Isolement du saccharide pur

C'est sur cette solution contenant environ 200 gr. par litres qu'ont porté mes recherches, j'ai commencé par la saponifier en opérant de la façon suivante :

Saponification des acétines. — Cinq cent centimètres cubes de liquide sont mis dans un verre à pied de un litre, placé dans une terrine d'eau froide : on ajoute peu à peu une solution de potasse alcoolique à 30 o/o jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité, 100 à 125 centimètres cubes suffisent. La potasse doit être versée par petites portions en agitant sans cesse pour éviter un échauffement trop intense. La température ne doit pas dépasser 25 à 30°. Le sucre se sépare sous forme de dérivé potassique, formant un précipité jaune brun, gluant, qui adhère aux

parois du verre. Quand la précipitation est achevée, le liquide alcalin est décanté et le précipité, lavé deux fois par décantation avec l'alcool à 95 degrés.

On le dissout alors dans la plus petite quantité possible d'eau froide en continuant de refroidir le verre. La dissolution est assez lente à se faire. La liqueur est neutralisée exactement par l'acide perchlorique, le perchlorate de potassium se précipite. On abandonne au repos pendant vingt-quatre heures, en ajoutant une petite quantité d'alcool, 50 centimètres cubes environ, pour faciliter la cristallisation du perchlorate. Il ne reste plus qu'à filtrer à la trompe pour recueillir le liquide.

La solution est concentrée ensuite par distillation dans le vide. Pour permettre une plus complète séparation du perchlorate, dont la présence gêne beaucoup la cristallisation des sucres, la distillation est arrêtée lorsque le liquide est encore assez fluide, celui-ci est additionné d'une petite quantité d'alcool et abandonné à lui-même pendant quelques heures. On observe généralement, dans le fond du ballon, un dépôt abondant de petits cristaux très brillants de perchlorate de K, qui sont séparés par essorage à la trompe. La distillation est alors reprise jusqu'à dessèchement presque complet ou sirop très épais. Le poids du sirop obtenu est environ 50 o/o du poids de la cellulose dont il dérive.

Premières expériences

Traitement du sirop. — Un essai fait sur une petite portion de sirop a montré qu'il est réducteur et que son pouvoir réducteur augmente par hydrolyse de 146 o/o. Il doit contenir un mélange de divers produits d'hydrolyse incomplète de la cellulose, ainsi que du cellose et du glucose, avec un peu de perchlorate qu'on n'arrive jamais à éliminer complètement dans les opérations précédentes.

Pour tenter de séparer ces différents corps, dont les solubilités dans l'alcool sont différentes, j'ai essayé d'épuiser d'abord le sirop par de l'alcool fort, à l'ébullition, à quatre reprises différentes.

La plus grande partie du perchlorate, le glucose et une partie du cellose passent en solution ; à mesure que ces derniers sucres sont enlevés, le sirop devient de moins en moins soluble et l'augmentation de son pouvoir réducteur par hydrolyse était arrivée, après le quatrième épuisement à 190 o/o, d'où il était permis de conclure qu'il contenait un corps réducteur, hydrolysable, insoluble dans l'alcool fort.

Afin d'isoler ce corps et de le faire cristalliser, le sirop a été alors repris par de l'alcool à un titre plus faible de la façon suivante :

Il a été dissous dans son poids d'eau et 3 volumes d'alcool ont été ajoutés peu à peu (solution à 75° environ). Une masse gélatineuse s'est séparée et le liquide

limpide, essoré à la trompe, a été abandonné à la cristallisation.

Au bout de quelques jours, il s'était formé sur les parois du matras contenant le liquide, un dépôt adhérent, un peu coloré, opaque, paraissant cristallisé et d'aspect très différent du cellose.

Cette substance, recueillie, lavée à l'alcool et séchée, pesait 2 gr. 75 ; elle s'est colorée fortement pendant ces opérations.

Elle a donné lieu aux déterminations suivantes, qui ont été faites comparativement avec du cellose :

<i>Point de fusion</i> trouvé au bloc Maquenne.....	200-205
— — — — — Cellose.....	252-253

Pouvoir réducteur dosé par la méthode de G. Bertrand.

	Substance recueillie	Cellose
Pouvoir réducteur évalué en glucose o/o avant hydrolyse.....	48,3 o/o	70,7 o/o
Pouvoir réducteur après hydrolyse	99 o/o	106 o/o
Augmentation du pouvoir réducteur.....	200 o/o	150 o/o

L'hydrolyse était très lente et a mis cinq heures à atteindre une valeur constante.

Pouvoir rotatoire en solution à 3,7 o/o, après décoloration par le noir de sucre.

	Substance recueillie	Cellose
α (d) =	+ 23°,77	+ 34°,1

La solution aqueuse, concentrée dans le vide, a cristallisé en chou-fleur.

Brûlée sur une lame de platine, la substance laisse un léger dépôt de cendres.

Ce corps, qui était dans un état de pureté assez grande pour cristalliser de ses solutions, se distinguait donc du cellose par ses propriétés. D'autre part, la lenteur d'hydrolyse et la grande augmentation de valeur du pouvoir réducteur par hydrolyse, permettaient de penser qu'on se trouvait en présence d'un produit plus condensé que le cellose.

Mais l'existence de matières minérales dans les cristaux et sa forte coloration montraient que le sirop n'avait pas été suffisamment épuisé par l'alcool fort avant sa cristallisation. D'ailleurs la quantité de substance était trop faible pour permettre d'autres déterminations.

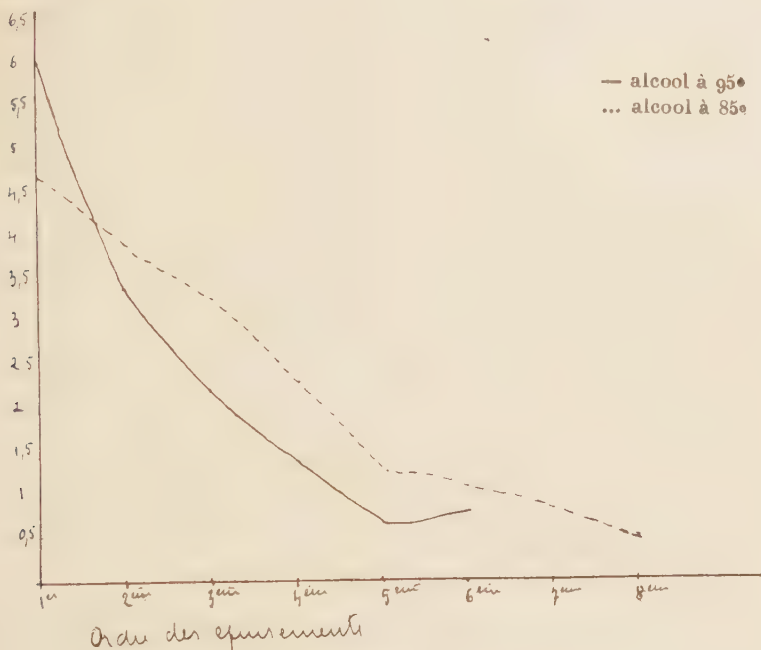
Épuisement systématique du sirop Isolement du saccharide pur

J'ai acétylé alors une nouvelle quantité de papier (500 gr.), en répétant les opérations décrites plus haut, et le traitement du sirop obtenu (celui qui restait de l'opération précédente a été ajouté au nouveau) a été modifié de la façon suivante :

Ce sirop a été épuisé systématiquement à l'ébullition, d'abord par de l'alcool fort, puis par de l'alcool à des titres de plus en plus faibles, chaque fois jusqu'à insolubilité presque complète ; la détermination de la concentration en corps dissous étant faite sur chaque épuisement.

1° *Épuisements par l'alcool à 95°*. — Le procédé suivant a été adopté : 250 grammes de sirop sont additionnés de 500 centimètres cubes d'alcool fort et on fait bouillir le mélange au réfrigérant ascendant

Poids du corps
dissous en gr.
dans 100 cc.



COURBE I

Solubilité dans les épuisements successifs par l'alcool.

pendant une demi-heure ; le ballon est ensuite bouché et abandonné jusqu'au lendemain ; du sirop se dépose abondamment par refroidissement. La solution saturée, limpide, est alors décantée dans un matras et abandonnée à la cristallisation ; si elle se trouble pendant l'opération, elle est chauffée légèrement au bain-marie de façon à ce qu'il ne se dépose

pas dans le matras, de gouttelettes de sirop qui gêneraient la cristallisation du sucre.

Le sirop restant dans le ballon est épuisé de nouveau de la même manière.

L'opération a été répétée ainsi cinq fois. Les déterminations d'extrait sec sur chaque épuisement sont figurées sur la courbe I ; on voit que la solubilité diminue rapidement. Sur chaque extrait sec a été dosée aussi l'augmentation du pouvoir réducteur par hydrolyse. La courbe II a été tracée d'après les chiffres trouvés ; elle montre que le rapport des pouvoirs réducteurs se maintient à peu près constant dans les épuisements successifs et reste au-dessous de celui qui caractérise le cellose.

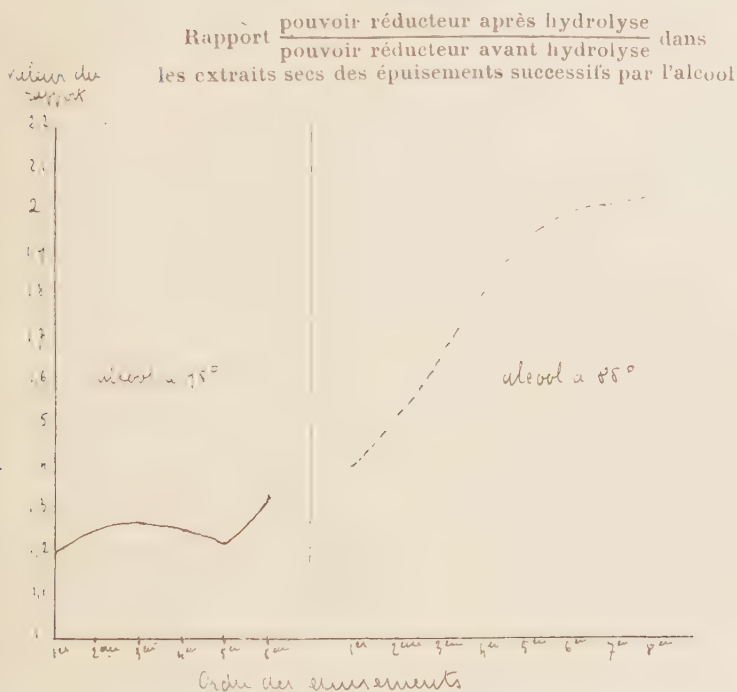
Après le cinquième épuisement, qui n'avait dissous que 1 gr. 20 o/o, le sirop, qui était complètement déshydraté et formait des cailloux très résistants, a été pulvérisé au mortier et épuisé trois fois de suite par l'alcool, en filtrant le liquide pendant qu'il est encore chaud.

2° *Epuisements par l'alcool à 85 degrés.* — Après ces traitements, le sirop pesait encore 100 grammes. Il a été épuisé par l'alcool à 85 degrés de la même façon que par l'alcool à 95 degrés, mais en dissolvant d'abord le sirop dans la quantité d'eau nécessaire pour arriver au titre de 85, en la complétant avec de l'alcool fort ; celui-ci est ajouté par petites portions dans le liquide chaud. Chaque addition provoque une abondante précipitation : après une heure d'ébullition avec 300 centimètres cubes de liquide,

il est abandonné au repos et le liquide décanté avec les précautions indiquées plus haut.

Les déterminations faites sur ces épuisements (courbe I) montrent que la solubilité, qui était d'abord

COURBE II



très grande, diminue de même que dans l'alcool fort. tandis que le rapport des pouvoirs réducteurs augmente, au contraire, rapidement, dépasse celui du cellose dès le deuxième épuisement, et atteint 1,95 après le sixième.

Huit épuisements ont été faits ainsi, la solubilité étant tombée à 0 gr. 5 o/o le sirop a été alors épuisé par l'alcool à 75 degrés.

3° *Épuisements par l'alcool à 55 degrés.* Trois épuisements ont été faits de la même manière : les solubilités n'ont pas été déterminées.

4° Quelques épuisements ont été faits encore par l'alcool à 65 et à 55 degrés. Le sirop restant est presque complètement insoluble dans l'alcool.

Cristallisation

Après des temps variables, la plupart des épuisements ont commencé à cristalliser. Au bout de quelques mois, les dépôts ne paraissant plus augmenter, tous les cristaux ont été recueillis en les lavant avec de l'alcool de titre un peu inférieur à celui de la solution mère, et les séchant dans le vide. Chaque dépôt de cristallisation a été examiné séparément ; une partie était d'abord brûlée sur une lame de platine pour voir si elle contenait du perchlorate de potassium, facile à caractériser par sa flamme ; si le corps ne renfermait pas de matières minérales, son pouvoir réducteur était déterminé ainsi que son point de fusion, pour différencier le cellose qui pouvait avoir cristallisé dans ces conditions.

J'indique ici les résultats obtenus pour les dépôts cristallisés dans chaque concentration d'alcool.

Cristallisation dans l'alcool à 95 degrés. — Les cristaux des deux premiers épuisements, qui formaient une croûte épaisse, étaient très colorés et contenaient beaucoup de perchlorate.

Dans les trois épuisements suivants, il s'est déposé des sphéro-cristaux, formés de petites aiguilles, qui contiennent tous un peu de perchlorate. Leur point de fusion varie entre 190 et 195°. Leur pouvoir réducteur est à peu près celui du cellose ; ces cristaux purifiés par recristallisation dans l'alcool ont fourni du cellose presque pur.

Le sixième épuisement, où la solution a été faite à chaud, a laissé déposer une substance blanche, abondante, mais non cristallisée, ne contenant pas de cendres. Le rapport de ses pouvoirs réducteurs après et avant hydrolyse était 1,9 et son pouvoir rotatoire $\alpha (d) = + 30^\circ$.

Cette substance, différente du cellose, mais non cristallisée, a été mise de côté pour être purifiée.

En résumé, aucune substance pure n'a été isolée de l'alcool à 95 : presque tous les cristaux recueillis contenaient du cellose et un peu de perchlorate.

Cristallisation dans l'alcool à 85 degrés. — La cristallisation était abondante dans tous les épuisements et d'aspect identique, excepté dans le premier qui a fourni de gros sphéro-cristaux dont le pouvoir réducteur était un peu plus faible que celui du cellose.

Dans les sept autres épuisements, le dépôt était compact, très blanc, opaque, un peu grenu et formé de très petits sphéro-cristaux, ne contenant aucune matière minérale. Leur point de fusion allait de 205 à 208 degrés ; mélangés deux à deux ce point

de fusion ne variait pas, donc ils contenaient tous le même corps pur. Leur pouvoir réducteur, qui est 50,4 o/o de celui du glucose les rapprochait de la première substance isolée de l'alcool à 75 degrés. Ils ont été réunis, il y en avait 5 grammes.

Toutes les déterminations faites sur ce corps sont rapportées dans la deuxième partie : elles ont permis de l'identifier pour le trisaccharide qui a fait l'objet de cette thèse.

Ce sucre est donc recueilli à l'état de pureté par cristallisation dans l'alcool à 85 degrés.

Cristallisation dans l'alcool à 75 degrés et à des titres inférieurs. — Les premiers épuisements ont donné des dépôts floconneux, très abondants, qui s'altèrent à l'air quand on essaie de les recueillir.

Des déterminations faites sur l'une de ces substances recueillies dans l'alcool à 65 degrés ont donné les résultats suivants :

Pouvoir rotatoire α (d) = + 30 degrés.

Augmentation du pouvoir réducteur par hydrolyse : 280 o/o.

Dans l'alcool à 55 degrés et au-dessous, les dépôts sont gélatineux et très colorés.

Traitement des eaux-mères de cristallisation

Pour essayer d'obtenir une nouvelle cristallisation les eaux-mères alcooliques de chaque titre, ont été réunies, évaporées à sec dans le vide, et les sirops

obtenus ont été épuisés en les fractionnant comme le premier.

1° *Deuxième cristallisation dans l'alcool à 95 degrés.* — Plusieurs solutions ont donné de beaux sphérocristaux, fondant à 190-200 degrés et dont le pouvoir réducteur (56 o/o environ) est intermédiaire entre celui de la substance pure isolée d'abord dans l'alcool à 85 et celui du cellose. Ils ont été mis de côté pour être purifiés.

2° *Deuxième cristallisation dans l'alcool à 85 degrés.* — Presque toutes les solutions ont cristallisé rapidement ; les premières, qui ont été faites dans l'alcool à 90 degrés, ont fourni une récolte particulièrement abondante de cristaux.

Ces cristaux, qui ne contiennent aucune trace de matière minérale, ont donné lieu aux déterminations qui sont rapportées dans le tableau II, comparative-ment avec le cellose et le cellotriose.

Les propriétés de ce corps étaient donc intermédiaires entre celles du cellose et celles de la substance pure, et correspondaient à peu près à un mélange d'un tiers du premier pour deux tiers de la seconde.

D'autres dépôts de cristallisation correspondent à des mélanges en proportions différentes.

Purification des portions impures

Pour essayer de purifier ces mélanges, ils ont été fractionnés par de l'alcool à 75 degrés jusqu'à solubilité constante, de la façon suivante :

Trois à cinq grammes de substance étaient agités dans un flacon avec 50 centimètres cubes d'alcool à 70 degrés pendant vingt-quatre heures, au moulin hydraulique, à une température de 18 degrés environ. La solution saturée était décantée après repos et sa concentration déterminée ; le résidu était repris par de l'alcool nouveau.

Le tableau I indique les résultats obtenus dans une de ces opérations :

TABLEAU I

Ordre des épuisements	Températures	Extrait sec	Solubilité en gr. dans 100 cc.
1 ^{re}	18°	0 gr. 056	0 gr. 56
2 ^e	18	0 gr. 051	0 gr. 51
3 ^e	20	0 gr. 031	0 gr. 31
4	17	0 gr. 0125	0 gr. 12
5 ^e	18	0 gr. 012	0 gr. 12
6 ^e	18	0 gr. 012	0 gr. 12

Le résidu ayant une solubilité constante de 0 gr. 12 0/0 a été recueilli et séché, il a été identifié complètement par son point de fusion et son pouvoir réducteur avec la substance pure obtenue dans la première cristallisation (Tableau II). En mélan-

geant ces deux substances, leur point de fusion ne variait pas, il était = 208 degrés.

Elles étaient donc identiques.

TABLEAU II

	Point de fusion	Pouvoir rotatoire	Pouvoir réducteur évalué en glucose o/o	Augmentation du pouvoir réducteur par hydrolyse	Cryoscopie
Trouvé avant purification	180-190	+ 25°7	57,2	1,9	405
Trouvé après purification	208-212		510/0	2,1	
Substance pure	205-208	+ 22°5	50,4	2,1	482
Cellose	253	+ 34°	69,7	1,5	286

Cette opération a été répétée sur la plupart des portions impures dont les propriétés étaient intermédiaires entre celles du cellose et celles de la substance pure isolée de l'alcool à 85 degrés. Elle a toujours fourni un résidu ayant une solubilité constante de 0,12 o/o et de tous points semblable à cette dernière. La courbe III figure quelques-uns de ces résultats.

Rendement. — La proportion de cellotriose pur isolée ne peut être évaluée avec exactitude, car certaines portions impures n'ont pas encore été traitées, et d'autre part, un grand nombre de solutions alcooliques sont encore en cours de cristallisation.

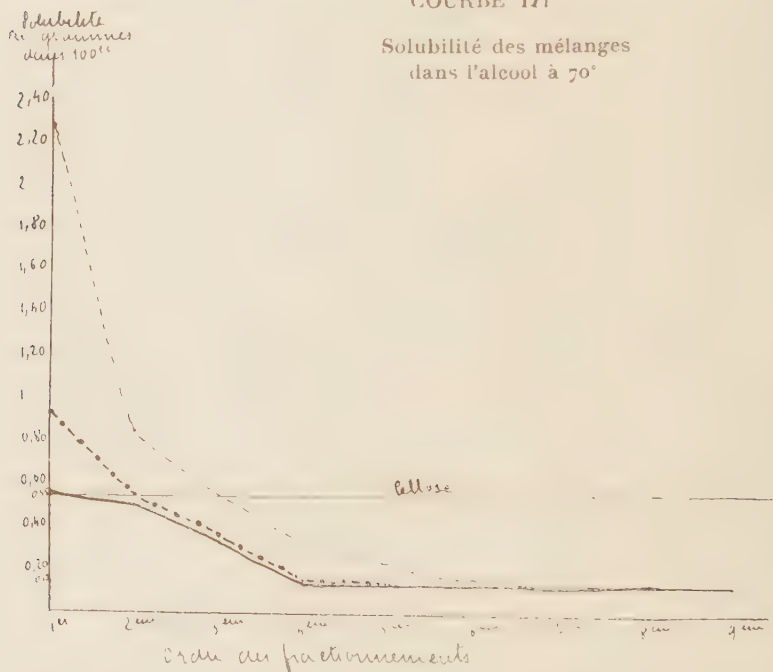
En tenant compte seulement des quantités obtenues jusqu'ici, le rendement est de 1,5 o/o environ du poids de cellulose employée.

En résumé, il se dégage des recherches que je viens de décrire, les résultats suivants :

Après avoir épuisé systématiquement le sirop provenant de la saponification des acétates amorphes, par de l'alcool à des titres différents, on isole par

COURBE III

Solubilité des mélanges
dans l'alcool à 70°



cristallisation dans l'alcool à 85 degrés, une substance bien définie, différente du cellose.

Dans l'alcool de concentration supérieure et dans les solutions mères à 85 degrés, on obtient une autre substance cristallisée, qui répond par ses caractères à un mélange en proportions variables de la première avec du cellose. Ces mélanges, purifiés, fournissent un corps ayant une solubilité constante, par consé-

quent très pur, et de propriétés identiques à celles des cristaux isolés directement dans l'alcool à 85°, leur identité étant prouvée également par le fait que, mélangés, leur point de fusion ne s'abaisse pas.

Les caractères des mélanges que j'ai trouvés dans ces expériences étaient intéressants à déterminer, car leur étude permet d'interpréter un travail récent de Ost et Prosiegel (1), Ost et Knoth (2) qui disent avoir découvert, dans les produits d'acétylation de la cellulose, un nouveau biose, isomère du cellose, en fractionnant par l'alcool de 85° à 100°, le sirop obtenu dans la saponification des acétates solubles dans l'alcool. Or, les propriétés qu'ils attribuent à ce corps sont très semblables à celles des portions impures trouvées dans ces recherches.

Le tableau III permettra de comparer ces propriétés.

TABLEAU III

	Point de fusion	Pouvoir rotatoire	Pouvoir réducteur en glucose o/o	Hydrolyse
Isocellobiose...	165-180°	$\alpha d = + 24^{\circ}6$ (3) + 23° (4)	63,2 (3) 54,4 (4)	très lente
Mélanges : chiffres extrêmes trouvés	178-195°	$\alpha d = + 24$ à 29°	56 à 64	très lente

1. Ost et Prosiegel, *Zeit. ang. Chem.*, 1920, t. 33, p. 100.
2. Ost et Knoth, *Cellulose chemie*, 1922, t. 3, p. 25.
3. Ost et Prosiegel.
4. Ost et Knoth.

Il est donc très probable que le corps nouveau isolé par ces auteurs n'est pas une substance définie, mais un mélange analogue à ceux que j'ai eu à purifier et qui ont fourni un trisaccharide.

DEUXIÈME PARTIE

Caractérisation du trisaccharide

Une fois en possession d'une substance pure j'ai procédé sur elle aux déterminations suivantes, qui ont été faites tant sur le corps isolé directement par cristallisation dans l'alcool à 85° que sur le produit de purification des mélanges, qui lui a été identifié.

La plupart d'entre elles ont été faites comparative-ment sur le cellose.

Poids moléculaire. — Il a été déterminé par la méthode cryoscopique de Raoult, en solution aqueuse. 2 gr. 425 de sucre, préalablement desséché dans le vide sulfurique à 37° jusqu'à poids constant, ont été dissous dans 48 gr. 195 d'eau distillée. La solution contenait donc 5 gr. 033 o/o d'eau.

Les chiffres suivants représentent la moyenne de plusieurs observations :

Température de congélation de l'eau pure . . .	+ 0°05
Température de congélation de la solution . . .	— 0°143
Abaissement observé	0°193
Poids moléculaire trouvé (1)	482

1. En prenant 18,5 pour l'abaissement moléculaire dans l'eau.

Poids moléculaires calculés :

Disaccharide	Trisaccharide	Tétrasaccharide
342	504	666

Poids moléculaire trouvé pour le cellose (1) en solution de même concentration. 286

Le poids moléculaire de ce sucre est donc très voisin de celui donné par le calcul pour un trisaccharide.

Analyse élémentaire. — La combustion a été faite sur le sucre hydraté pendant qu'une portion du même sucre, prélevée au même moment servait, au dosage de l'humidité. Ceci pour éviter les erreurs dues au fait que le sucre anhydre reprend de l'eau avec une extrême rapidité pendant les manipulations.

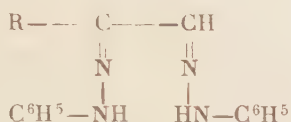
Elle a donné les chiffres suivants rapportés au sucre anhydre :

CARBONE %		HYDROGÈNE %	
Trouvé	42,74	Trouvé	6,49
Calculé pour $C^{12}H^{22}O^{11}$	42,10	—	6,43
— $C^{18}H^{32}O^{16}$	42,85	—	6,35
— $C^{21}H^{42}O^{22}$	43,25	—	6,38

Les résultats de l'analyse s'accordent donc bien avec la formule d'un trisaccharide $C^{18}H^{32}O^{16}$, ce qui confirme le résultat de la cryoscopie.

1. Maquenne observe que la cryoscopie du cellose donne des chiffres anormaux voisins de 300, phénomène fréquent chez les sucres complexes.

Dosage d'azote dans l'osazone. — Tous les sucres réducteurs traités par la phénylhydrazine, donnent par leur fonction réductrice une osazone de formule générale.



où la quantité d'azote fixée par les deux derniers atomes de carbone est toujours la même, quelle que soit la grandeur du résidu R. La proportion d'azote dans la molécule d'osazone varie donc suivant qu'il s'agit d'un biose, d'un triose, ou d'un tétrose et caractérise le degré de condensation de la molécule de sucre.

J'ai préparé l'osazone de la façon suivante :

0 gr. 5 de sucre, dissous dans 10 centimètres cubes d'eau ont été additionnés de 10 centimètres cubes de réactif à la phénylhydrazine contenant 1 gramme de chlorhydrate de phénylhydrazine et 1 gr. 5 d'acétate de sodium. Le mélange a été d'abord chauffé quelques minutes au bain-marie puis filtré sur un filtre mouillé et recueilli dans un tube qui a été scellé ensuite à la lampe pour éviter l'action oxydante de l'air sur le liquide. Il a été ensuite chauffé pendant une heure au bain-marie et abandonné au refroidissement ; il s'est déposé lentement une osazone d'une belle couleur jaune.

Après refroidissement complet, elle a été recueillie et lavée à l'eau à plusieurs reprises ; bien que ces

opérations aient été menées le plus rapidement possible, l'osazone s'est fortement colorée.

Après séchage dans le vide, elle pesait 0 gr. 130. Une expérience comparative faite avec du cellose a donné 0 gr. 150 d'osazone.

Sur cette osazone, l'azote a été dosé par la méthode de Dumas. Un essai préalable de dosage par le micro Kjeldahl, en opérant avec des osazones connues, n'avait pas donné de résultats satisfaisants, vu la difficulté de détruire les osazones par l'acide sulfurique.

La combustion a porté sur 0 gr. 1249 d'osazone qui ont été brûlés dans l'oxyde de cuivre en opérant dans le vide. Le volume d'azote recueilli, ramené à 0° et 760 mm. était 8 cc. 13 soit 10 mgr. 1714 en poids.

Proportion d'azote trouvée : 8,12 0/0.

Proportion calculée pour l'osazone :

D'un disaccharide	D'un trisaccharide	D'un tétrasaccharide
10,76	8,21	6,63

Ce résultat vérifiait donc les données de la cryoscopie et de l'analyse élémentaire et confirme que ce sucre est bien un trisaccharide.

Propriétés du trisaccharide

Le cellotriose cristallise dans l'alcool à 85 degrés en très fines lamelles, associées souvent en petits sphéro-cristaux. Il est très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool concentré. Il se dissout un peu dans

l'alcool à des titres inférieurs à 85 degrés. Sa solubilité dans 100 centimètres cubes d'alcool à 70 degrés est 0 gr. 12 ; celle du cellose dans l'alcool de même titre est 0,55 0/0.

Point de fusion. — Le sucre subit un commencement de décomposition avant de fondre, le point de fusion ne peut donc être déterminé avec une grande exactitude. Les valeurs trouvées au bloc Maquenne vont de 206 à 212 degrés.

La cellose a donné 252 à 253 degrés.

Densité de la solution aqueuse. — La densité d'une solution à 5 gr. 053 0/0 est = 1,0199 à 18 degrés.

Eau d'hydratation. — Plusieurs dosages d'eau, faits sur des portions différentes de sucre, ont donné des résultats concordants.

Les cristaux, séchés simplement à l'air après avoir été recueillis, perdent en quelques heures la valeur d'une molécule d'eau pour un trisaccharide, lorsqu'ils sont mis dans le vide sulfurique à 37 degrés.

Leur poids diminue ensuite très lentement et n'arrive à se stabiliser qu'au bout de plusieurs semaines ; cette nouvelle perte d'eau correspond à une demi-molécule.

Si l'on remplace alors l'acide sulfurique par de l'anhydride phosphorique dans le dessiccateur et si on le porte à la température de 45 degrés, le sucre perd en quelques jours une autre demi-molécule encore ; son poids reste alors constant. Remis à l'air, il reprend cette demi-molécule en quelques minutes.

La cellosiase cristallise donc dans l'alcool à 85 degrés avec deux molécules d'eau : l'une de ces molécules s'élimine très facilement dans le vide, la deuxième, au contraire, est retenu très énergiquement.

Pouvoir rotatoire. — Une solution de sucre à 4 gr. 77 o/o a été préparée ; après avoir été décolorée par le noir de sucre, elle a été abandonnée pendant vingt-quatre heures auprès du polarimètre.

Le pouvoir rotatoire a été observé ensuite à deux reprises, à quelques heures d'intervalle : il était constant. Les chiffres suivants ont été obtenus :

Température de la solution : 21°.

$$\left. \begin{array}{l} \text{Rotations observées au tube de 30 cm.} \\ 3^{\circ}16 \\ 3^{\circ}23 \\ 3^{\circ}24 \\ 3^{\circ}24 \\ 3^{\circ}19 \end{array} \right\} 3^{\circ}21$$

$(\alpha)_D$ trouvé = + 22°5.

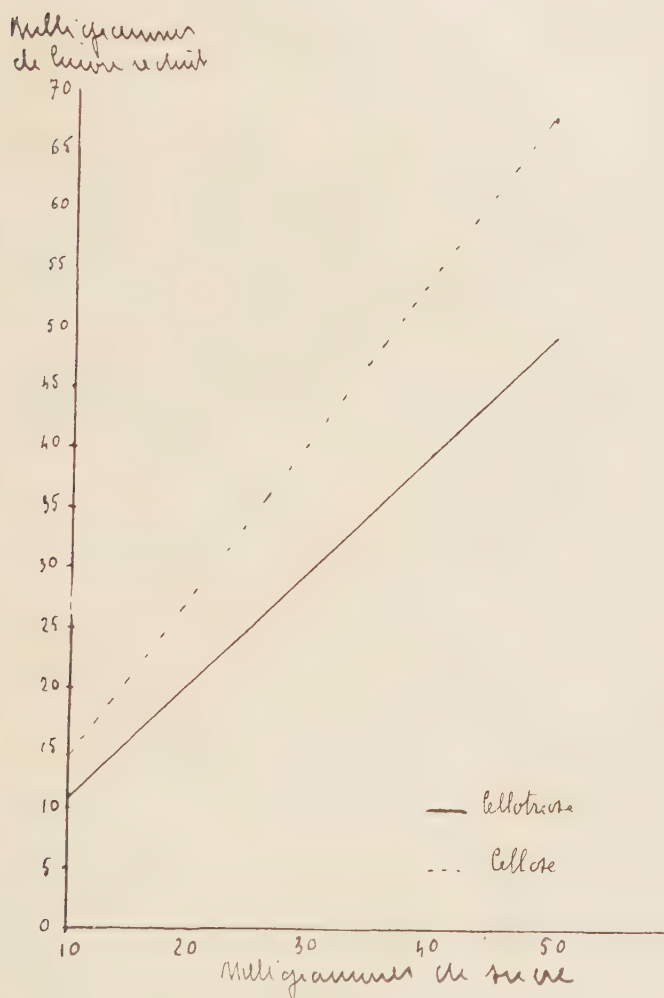
Pouvoir réducteur. — J'ai déterminé le pouvoir réducteur en suivant la méthode de G. Bertrand (1).

Les quantités trouvées sont données dans le tableau suivant :

Sucre en milligrammes	Cuivre en milligrammes
—	—
10	11
20	21,1
30	30,05
40	40
50	50

1. G. Bertrand, *Bull. Soc. Chim.*, 1906, 3^e série, t. XX V, p. 1285.

La courbe IV a été tracée d'après ces chiffres, celle du cellose est représentée comparativement.



COURBE IV

On trouve ainsi que 50 milligrammes de cellotriose réduisent 50 milligrammes de cuivre qui corres-

pondent à 25 mgr. 22 de glucose, le pouvoir réducteur du cellotriose est donc 50,4 o/o de celui du glucose, et le rapport du pouvoir réducteur théorique après hydrolyse, qui est : 107,5 o/o, au pouvoir réducteur avant hydrolyse, est exprimé par : $\frac{107,5}{50,4} = 2,1$.

Hydrolyse. — L'hydrolyse a été faite en chauffant au bain-marie une solution contenant 0,3 o/o de sucre avec 3 o/o d'acide chlorhydrique. Le pouvoir réducteur était déterminé toutes les heures jusqu'à ce qu'il ait atteint une valeur stable.

Le tableau suivant donne les chiffres trouvés évalués en glucose o/o du poids de sucre réducteur.

Heures d'hydrolyse	Glucose o/o
0.	49,9
1.	73,1
2.	90
3.	98
4.	103
5.	107
6.	108
7.	108,2

L'hydrolyse qui est d'abord rapide, se ralentit donc considérablement ; la transformation en glucose n'est complète qu'après cinq heures d'ébullition avec l'acide chlorhydrique, tandis que le cellose est hydrolysé totalement en deux heures.

CONCLUSIONS

Les faits que je viens d'exposer permettent de conclure que le corps nouveau, qui a été isolé à l'état cristallisé parmi les produits d'acétylation de la cellulose, est un trisaccharide, caractérisé par son poids moléculaire, par sa composition élémentaire et par la proportion d'azoté fixée dans son osazone.

Ce trisaccharide, que nous appellerons le *cello-triose*, est réducteur et se transforme complètement en glucose par hydrolyse ; ses propriétés le distinguent nettement des autres sucres connus jusqu'à présent.

L'existence d'un tel saccharide s'accorde bien avec les expériences toutes récentes de Irvine et Hirst (1) : ces auteurs, après avoir établi que les résidus de glucose sont liés en 1 : 5 dans toute l'étendue de la molécule de cellulose, ont conclu que l'unité moléculaire la plus simple qu'on puisse concevoir sur ces données, et en tenant compte du rendement maximum de 60-67 o/o de cellose obtenu jusqu'à présent, devait être formée de trois molécules de glucose anhydrifiées et fermées cycliquement. La for-

1. Irvine et Hirst, *J. Chem. Soc.*, 1923, v. 123-124, Trans. p. 518.

celles d'un agrégat de disaccharide comme l'amidon.

Cependant l'état de ces recherches ne permet pas encore une opinion certaine sur ce point ; ce travail n'a pas encore été poursuivi assez loin pour qu'il soit possible d'affirmer que le cellotriose pré-existe dans la molécule de la cellulose, car on pourrait envisager, d'autre part, la formation d'un produit de transformation pendant l'hydrolyse et sous l'action des réactifs ; mais il est fort intéressant de constater que la présence de ce trisaccharide dans la molécule, s'accorderait avec toutes les propriétés connues de la cellulose et éclaircirait bien des points obscurs de son histoire.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION.	5
ÉTUDE HISTORIQUE DE LA CONSTITUTION DE LA CELLULOSE . . .	9

CHAPITRE PREMIER

Les produits d'hydrolyse de la cellulose	9
Le glucose	9
Le cellose.	18
L isocellose.	23

CHAPITRE II

La constitution de la cellulose.	24
Les propriétés du cellose.	37

RECHERCHES PERSONNELLES

PREMIÈRE PARTIE

Préparation des acétates amorphes.	42
Isolement du saccharide pur.	44
Premières expériences	46
Epuisement systématique du sirop	48
Cristallisation.	52
Traitement des eaux-mères de cristallisation.	54
Purification des portions impures	56
Comparaison des portions impures avec le celloisobiose. . . .	59

DEUXIÈME PARTIE

Caractérisation des trisaccharides	61
Propriétés du cellotriose.	64
CONCLUSIONS.	65

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Physique. — **La Cryoscopie.**

Physiologie. — **La Digestion de la cellulose chez les animaux.**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 25 mai 1923

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

M. MOLLIARD

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

P. APPELL

